

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-210463
(43)Date of publication of application : 24.08.1989

(51)Int.CI. C08L101/00
C08K 5/00
C08L 33/02

(21)Application number : 63-036048 (71)Applicant : KAO CORP
(22)Date of filing : 18.02.1988 (72)Inventor : FUJIO AKIRA
KOUMAE TOMOKO
YASUDA YUTAKA
SENOO MASAMICHI

(54) WATER-ABSORPTIVE RESIN COMPOSITION OF EXCELLENT STABILITY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title resin composition which can retain good water-absorptive performances and is improved in gel strength upon swelling and long-term stability of swollen gel, by mixing a water-absorptive resin with a radical chain inhibitor and a metal chelating agent in a specified ratio.

CONSTITUTION: A water-absorptive resin composition is obtained by mixing a resin formed by crosslinking a water-absorptive resin, for example, polyacrylate with N-N'-methylene-bisacrylamide with a radical chain inhibitor (A) such as a gallic ester or thiourea (preferably one having a solubility in water at 25° C of 0.1g/100g or above) and a chelating agent (B) such as citric acid or 1,10-phenanthroline. It is preferable that the content of each of components A and B in the composition is 0.1W10wt.% based on the dry resin, and the total of components A and B is 10% or below. This composition can be desirably used as water-retaining agents for agriculture and horticulture, water cut-off agents for civil engineering and building, dehydrating agents, sanitary napkins, disposable diapers, etc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報 (A) 平1-210463

⑬ Int. Cl. 4

C 08 L 101/00
C 08 K 5/00
C 08 L 33/02

識別記号

KAJ
CAM
LHR

庁内整理番号

2102-4J

⑭ 公開 平成1年(1989)8月24日

7311-4J審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 安定性の優れた吸水性樹脂組成物

⑯ 特願 昭63-36048

⑯ 出願 昭63(1988)2月18日

⑰ 発明者 藤生明 和歌山県和歌山市西浜1450

⑰ 発明者 幸前知子 和歌山県和歌山市西浜1丁目1-23

⑰ 発明者 安田裕 大阪府貝塚市津田北町9-18

⑰ 発明者 妹尾正道 栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606-6

⑯ 出願人 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

⑯ 代理人 弁理士古谷啓

明細書

1. 発明の名称

安定性の優れた吸水性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

- 吸水性樹脂、ラジカル連鎖禁止剤及び金属キレート剤を必須成分として含有し、ラジカル連鎖禁止剤の含有量が乾燥した吸水性樹脂に対して0.01~10重量%、金属キレート剤の含有量が乾燥した吸水性樹脂に対して0.01~10重量%であることを特徴とする安定性の優れた吸水性樹脂組成物。

- 吸水性樹脂がポリアクリル酸塩架橋体である請求項1記載の安定性の優れた吸水性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は多量の水性液体を素早く吸収し、かつ膨潤状態で優れた安定性を有する吸水性樹脂組成物に関するものである。

更に詳しくは、通常の使用条件下で、水性液

体を吸収した膨潤ゲル状態を長時間保つことができる安定性の優れた吸水性樹脂組成物に関するものである。

〔従来の技術〕

近年、多量の水を吸収し、これを保持するという、吸水性や保水性に優れた吸水性樹脂が開発され、衛生用品分野では生理用ナプキンや使い捨ておむつ、農園芸分野では保水剤等、土木建築分野では汚泥の凝固剤、結露防止剤、止水剤などとして広く利用されている。

このような吸水性樹脂としては、例えば、デンブンーアクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物、デンブンーアクリル酸グラフト重合体、酢酸ビニルーアクリル酸エステル共重合体の加水分解物、ポリアクリル酸塩架橋体、カルボキシメチル化セルロースなどが提案されている。

一般に、吸水性樹脂の性能は、吸水量、吸水速度、膨潤時のゲル強度などで評価される。このうち吸水量や吸水速度といった吸水性能の向

上については数多くの提案がなされてきた（例えば特開昭57-158210号公報、特開昭59-62665号公報、特開昭61-97301号公報等）。

一方、膨潤時のゲル強度は、吸水性とは負の相間にあり、ゲル強度を上げると吸水量が低下する傾向がある。上記のような吸水性能と膨潤時のゲル強度の両者を満足するものが理想的な吸水性樹脂と言えるが、このようなものは未だ得られていないのが現状である。

〔発明が解決しようとする課題〕

上記のような吸水性樹脂が吸水し、膨潤したゲルの状態においては、膨潤圧などの力学的な力を受ける他に、高温あるいは日光に曝露される等の環境要因、更には空気中の酸素の影響などの要因により該ゲル状樹脂が劣化するという問題がある。極端な場合、数時間のうちに膨潤ゲルの形態を保持できなくなり、吸水性・保水性の機能が失われてしまう。また、尿を吸収し膨潤した吸水性樹脂でも同様な劣化が起こり、膨潤ゲルの形態を保持できなくなる場合もある。

樹脂としては、例えばデンブンーアクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物、デンブンーアクリル酸グラフト重合体、酢酸ビニルーアクリル酸エステル共重合体の加水分解物、ポリアクリル酸塩架橋体、イソブチレンー無水マレイン酸共重合物架橋体、カルボキシメチル化セルロースなどを例示する事が出来、これらは本発明に好ましく使用し得る。特に好ましいものは、吸水性能の観点よりポリアクリル酸塩架橋体であり、重合方法や共重合成分に関して、特に限定するものではない。

次に本発明に使用されるラジカル遮蔽禁止剤としてはラジカル遮蔽禁止能を有する化合物であれば良く、従来公知の酸化防止剤、重合禁止剤、ラジカル捕捉剤等が挙げられる。これらラジカル遮蔽禁止剤の中でも特に25℃で水100gに対し、0.1g以上溶解するものが望ましい。

このようなラジカル遮蔽禁止剤としては、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ベンゾキノン、メチルハイドロキノン、t-ブチルハイ

このような現象は、吸水性樹脂を種々の用途に使用する際に大きな障害となり、膨潤ゲルの経時安定性の優れた吸水性樹脂の開発が望まれている。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、上記のような課題を解決し、良好な吸水性能を維持し、かつ、膨潤時のゲル強度及び膨潤ゲルの経時安定性に優れた吸水性樹脂を得るべく試験検討を重ねた結果、本発明に至った。

即ち、本発明は、吸水性樹脂、ラジカル遮蔽禁止剤及び金属キレート剤を必須成分として含有し、ラジカル遮蔽禁止剤の含有量が乾燥した吸水性樹脂に対して0.01~10重量%、金属キレート剤の含有量が乾燥した吸水性樹脂に対して0.01~10重量%であることを特徴とする安定性の優れた吸水性樹脂組成物を提供するものである。

以下、本発明を詳しく説明する。

本発明において使用することのできる吸水性

ドロキノン、ピロガロール、没食子酸、没食子酸メチル、没食子酸エチル、没食子酸プロピル、五倍子または没食子等から得られる加水分解型タンニンやガンピア等から得られる縮合型タンニン等のタンニン酸及びその塩、リグニンスルホン酸塩、クエルセチンやエラグ酸等のフラボノイド類及びその塩、カテコール、レゾルシン等のフェノール系化合物及びその誘導体類、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミンアンモニウム塩、チオ尿素等のアミン系化合物が好ましいものとして例示できるが、これらに限定するものではない。

これらの中でも特に好ましいものとして、ピロガロール、没食子酸、没食子酸エチル、タンニン酸、フラボノイド類、チオ尿素等が挙げられる。

これらは各々単独で使用しても、あるいは2種類以上を併用してもよい。

次に本発明に使用される金属キレート剤としては、金属イオンと結合してキレート化合物を

形成する二座以上の配位子を持つ、金属キレート能を有する化合物が挙げられる。これらの中でも、特に25℃で水100gに対し、0.1g以上の溶解性を有するものが望ましい。このような金属キレート剤としては、例えば、りん酸等の無機酸類；酒石酸、グルコン酸、クエン酸、サリチル酸等のオキシカルボン酸類；グリコール、グリセリン等のジオキシ類；エチレンジアミン、1,10-フェナントロリン、2,2'-ビビリジン、ターピリジン等のアミン系化合物；トリポリリン酸塩等の縮合リン酸塩類；エチレンジアミン4酢酸、ジエチレントリアミン5酢酸、トリエチレンテトラミン6酢酸、エチレンジアミンピス(ヒドロキシフェニル酢酸等のポリアミノカルボン酸類及びそれらの塩；シエウ酸等のジカルボン酸類等が例示できるが、これらに限定するものではない。これらは各々単独で使用しても、あるいは2種類以上を併用してもよい。

本発明は、特定量の上記ラジカル連鎖禁止剤及び金属キレート剤を吸水性樹脂に含有せしめ

ることにより、吸水性能及び膨潤時のゲル強度を低下させることなく、膨潤ゲルの経時安定性を著しく向上させるものである。

本発明の組成物中のラジカル連鎖禁止剤(a)及び金属キレート剤(b)の含有量は、乾燥した吸水性樹脂に対してそれぞれ0.01~10重量%の範囲である。(a)成分及び(b)成分の含有量が0.01重量%未満の場合は、前述の光、熱、酸素酸化等に対する安定性向上の効果が乏しく、また、10重量%を越えると、吸水性樹脂組成物の吸水性能が低下し、本発明の意図するところではない。

また、ラジカル連鎖禁止剤(a)と金属キレート剤(b)との比率は、上記範囲において任意に選ぶことができるが、(a)成分及び(b)成分の合計量は乾燥した吸水性樹脂に対し15重量%以下が好ましく、より好ましくは10重量%以下である。

本発明において、ラジカル連鎖禁止剤及び金属キレート剤の添加方法は樹脂の製造に支障をきたさない限り特に制限されるものではなく、吸水性樹脂の製造工程中または製造後に、それ

らの添加剤を直接、あるいはそれらを溶解しする溶媒、好ましくは水、エタノール等にて溶液としたものを加え、混合後、乾燥させることにより達成される。

【作用】

このようにして、特定量のラジカル連鎖禁止剤及び金属キレート剤を含有させた本発明の吸水性樹脂組成物は、吸水後の膨潤ゲルの状態での安定性が著しく向上しており、長期にわたってその形態を維持することができる。

これら異なる2種類の成分の作用は、それぞれ次のように考えることができる。

即ち、例えば光、熱、酸素等の作用によりラジカル種が発生しても、ラジカル連鎖禁止剤がこれを効果的に捕捉すること、また、樹脂あるいは尿等に由来する微量の遷移金属を金属キレート剤が有効に捕捉するため、これら金属が介在してラジカル種が発生するのが抑制されることにより、これらラジカル種に起因する樹脂の分解、切断等好ましくない反応が防止されるも

のと思われる。

【実施例】

以下、合成例、実施例、及び比較例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

尚、以下の実施例及び比較例における吸水量とは、次の操作によって求められる値である。

即ち、樹脂約1gを大過剰の生理食塩水に分散し、十分膨潤させ、次いで80メッシュの金網で通過し、得られた膨潤樹脂重量(W)を測定し、この値を未膨潤の、即ち初めの樹脂重量(W₀)で割って得られる値である。

つまり、吸水量(g/g) = W/W₀である。

また、吸水速度は樹脂1gが20分間に吸収した生理食塩水の量でもって表わした。

一方、膨潤ゲルの安定性は次のように光及び熱で評価した。

【耐光性評価】

イオン交換水で平衡飽和膨潤させた樹脂をガラス瓶に入れ、微量の鉄イオンを加える促進試

験を行った。即ち、上記樹脂に硫酸第一鉄 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (乾燥樹脂に対し1000ppmの量) を微量のイオン交換水に溶かした水溶液を加えて混合し、ウェザーメーター (WEL-SUN-DC-B型、スガ試験機製) にて照射試験を行ない (内温60°C)、ゲルの様子を経時的に観察した。

＜耐熱性評価＞

イオン交換水で平衡飽和膨潤させた樹脂をガラス瓶に入れ、80°C恒温槽中にてゲルの様子を経日的に観察した。

上記耐光性、耐熱性の評価の尺度は次の3段階とした。

○…膨潤粒子はそのままの形状を示す。

△…溶解までには至らないが、膨潤粒子の形状が不明瞭化する。

×…溶解が一部生じ、液状のものが見られる。

合成例1 (吸水性樹脂(Ⅰ)、(Ⅱ)の合成)

搅拌装置、還流冷却器、滴下漏斗、窒素ガス導入管を付した2L-4つ口丸底フラスコにシクロヘキサン1,150mL、エチルセルロースN-200

(ハーキュレス社型) 9.0gを仕込み、窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を追い出し、75°Cまで昇温した。

別にフラスコ中でアクリル酸150gを外部より冷却しつつ、イオン交換水200gに溶解した65.8gの98%苛性ソーダで中和した。次いで過硫酸カリウム0.33gとN,N'-メチレンビスアクリルアミド0.015gを添加溶解した後、上記滴下漏斗に移した。これを上記4つ口フラスコに1時間かけて滴下した。滴下終了後も75°Cに保持して1時間反応を続けた。この溶液中に分散している含水吸水性樹脂を吸水性樹脂(Ⅰ)とする。

その後シクロヘキサンを減圧下に留去し、残った含水した吸水性樹脂を減圧下に乾燥し、粉末状の吸水性樹脂(Ⅱ)を得た。

実施例1

吸水性樹脂(Ⅱ) 100gを双腕型ニーダーに入れ、搅拌しながらクエン酸1g及び没食子酸プロピル0.1gを100gの水に溶解した水溶液をスプレー噴霧した。その後、これらの樹脂を減圧下

にて乾燥させた。

実施例2

吸水性樹脂(Ⅰ) 100g(但し、乾燥品に換算した量)を双腕型ニーダーに入れ、1,10-フェナントロリン0.1g及びチオ尿素5gを100gのエタノールに溶解した溶液を加え、搅拌混合した。その後、これらの樹脂を減圧下にて乾燥させた。

比較例1

ラジカル連鎖禁止剤及び金属キレート剤のいずれも添加しない吸水性樹脂(Ⅱ)を比較例1とした。

比較例2

吸水性樹脂(Ⅱ) 100gを双腕型ニーダーに入れ、搅拌しながらクエン酸1gを水100gに溶解した水溶液をスプレー噴霧した。その後、これらの樹脂を減圧下にて乾燥させた。

比較例3

吸水性樹脂(Ⅱ) 100gを双腕型ニーダーに入れ、没食子酸プロピル0.1gを水100gに溶解した水溶液を、搅拌下スプレー噴霧した。その後、

これらの樹脂を減圧下にて乾燥させた。

比較例4

吸水性樹脂(Ⅰ) 100g(但し、乾燥品に換算した量)を双腕型ニーダーに入れ、1,10-フェナントロリン0.1gを100gのエタノールに溶解した溶液を加え、搅拌した。その後、これらの樹脂を減圧下にて乾燥させた。

比較例5

吸水性樹脂(Ⅰ) 100g(但し、乾燥品に換算した量)を双腕型ニーダーに入れ、チオ尿素5gを100gのエタノールに溶解した溶液を加え、搅拌混合した。その後、これらの樹脂を減圧下にて乾燥させた。

実施例3

吸水性樹脂(Ⅰ) 100g(但し、乾燥品に換算した量)を双腕型ニーダーに入れ、ジエチレントリアミン5酢酸・Na塩40%水溶液0.25g及び没食子酸プロピル0.1gを100gの水に溶解した水溶液を加え、搅拌した。その後、これらの樹脂を減圧下にて乾燥させた。

実施例4

吸水性樹脂(1) 100g(但し、乾燥品に換算した量)を双腕型ニーダーに入れ、トリエチレンテトラミン6酢酸0.1g及び没食子酸プロピル0.1gを100gの水に溶解した水溶液を加え、攪拌した。その後、これらの樹脂を減圧下にて乾燥させた。

比較例6~7

吸水性樹脂(1) 100g(但し、乾燥品に換算した量)を双腕型ニーダーに入れ、ジエチレントリアミン5酢酸・Na塩40%水溶液0.25g(比較例6)又はトリエチレンテトラミン6酢酸0.1g(比較例7)を100gの水に溶解した水溶液を加え、攪拌した。その後、これらの樹脂を減圧下にて乾燥させた。

実施例1~4及び比較例1~7で得られた吸水性樹脂組成物について吸水量、吸水速度、並びに耐光性、耐熱性の評価を行った。その結果を表-1に示した。

実施例においても具体的に示したように、本発明の吸水性樹脂組成物は吸水性能に優れ、しかも膨潤時のゲル形状の安定性が光、熱等の作用下においても良好である。

従って、本発明の吸水性樹脂組成物は例えば農園芸用保水剤、土木建築用止水材、脱水剤、生理用ナプキンや使い捨ておむつ等の衛生用品の吸収材等の用途に好適に用いることができる。

表-1

		吸水性能		耐光性 (時間) 1 5 10 20	耐熱性 (日) 5 10 20 40
		吸水量 (g/g)	吸水速度 (ml/g. 20分)		
実 施 例	1	64	27	○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○
	2	62	28	○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○
	3	62	27	○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○
	4	63	28	○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○
比 較 例	1	60	27	× × × ×	△ × × ×
	2	63	28	○ △ × ×	○ △ △ ×
	3	62	27	○ ○ △ ×	○ ○ ○ ×
	4	62	29	○ ○ △ △	○ ○ ○ ×
	5	59	27	○ ○ △ △	○ ○ ○ ×
	6	62	29	○ ○ △ △	○ ○ ○ ×
	7	60	28	○ ○ △ ×	○ ○ ○ ×

表-1に示す結果より、本発明の吸水性樹脂組成物は吸収物性に優れ、かつ耐久性に優れていることが明らかである。

〔発明の効果〕

手 続 補 正 書 (自発)

昭和63年6月24日

特許庁長官 吉田文毅 殿

1. 事件の表示

特願昭63-36048号

2. 発明の名称

安定性の優れた吸水性樹脂組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(091) 花 王 株 式 会 社

4. 代理 人

東京都中央区日本橋横山町1の3中井ビル

(6389) 弁理士 古 谷 駿

電 (03) 663-7808 (代)

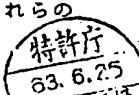


5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

(1) 明細書7頁下から6行「……及びそれらの塩:」の後に以下の記載を挿入



出願人代理人 古 谷 駿

「ニトリロトリス(メチレンホスホン酸)、エチレンジアミン-*N,N'*-オージ(メチレンホスホン酸)、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、ジエチレントリアミンベンタ(メチレンホスホン酸)等のポリアミノホスホン酸類及びそれらの塩;」